

**Vol.11 2015**

---

# **ANNUAL REPORT**

---

**Department of Material Science  
Graduate School of Science  
Josai University**

**城西大学大学院理学研究科  
物質科学専攻**

# Annual Report

Department of Material Science  
Graduate School of Science  
Josai University

Vol. 11

*March 2015*

城西大学大学院理学研究科  
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced  
with permission from the copyright owners.**

## 目次

### 研究紹介

#### 情報科学部門

情報科学研究室	1
---------	---

#### 分子物性光学部門

分子分光学研究室	2
----------	---

反応動力学研究室	3
----------	---

#### 物質機能部門

分子集合体科学研究室	4
------------	---

物質機能科学研究室	5
-----------	---

#### 分子設計部門

物理有機化学研究室	8
-----------	---

合成有機化学研究室	10
-----------	----

天然物有機化学研究室	12
------------	----

修士論文発表会	13
---------	----

修士課程中間発表会	14
-----------	----

サイエンス・ビジネス・セミナー	16
-----------------	----

海外研究渡航報告	17
----------	----

### 2013 年 業績リスト

研究論文	18
------	----

総説・著書	19
-------	----

学会発表	19
------	----

論文抄録	25
------	----

論文別刷	28
------	----



量子化学に基づく非経験的分子軌道法や高次元アルゴリズムに基づく分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

最近の研究例を以下に紹介する。

プロトン水クラスターはとてもありふれたものであるにもかかわらず、その詳しい構造などは決定することが非常に難しい。我々は理論的にクラスターの構造を決定することを目指して研究を試みてきた。理論的には $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}^+$ 程度までは決定が比較的容易であるが、 $(\text{H}_2\text{O})_7\text{H}^+$ からはトポロジ的に予想される局所安定構造の数が極端に増えてくるために急激に難度が上がる。HF/6-31G\*\*レベルによる高次元アルゴリズム計算を用いて $(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}^+$ の構造を探索し、さらに文献にある構造も含めて 134 構造について MP2/aug-cc-pVDZ により構造最適化を行った。エネルギー最小値の構造は実験から示唆された構造とは異なったが、温度依存性を考慮すると一致する事がわかった。

エタノールアミン類は二酸化炭素の吸蔵剤として代表的なものであり、地球温暖化問題に関連して、近年注目を集めている素材である。しかしながら、一旦吸蔵した二酸化炭素を解離するのに大きなエネルギーを必要とするなどの問題点もある。従って、より効率的な材料を設計するために、エタノールアミンの二酸化炭素吸蔵メカニズムを研究することは非常に重要である。HF/6-31++G\*\*および MP2/6-31++G\*\*レベルによる分子軌道法計算により、エタノールアミン、エタノールアミンに水 2 分子を付加した複合体、エタノールアミン 2 量体、およびエタノールアミン 2 量体に水 4 分子を付加した複合体について、高次元アルゴリズムを用いて最適化構造を求めて、反応機構を検討した。

薬学部との共同研究で、薬剤として注目されている 2-アザスピロ[4,5]デカン構造をとる分子についての理論計算に着手している。

- 1) “A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O-H topological types”, Dai Akasea, Hiroyuki Teramae, Misako Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **618**, 51-56 (2015)
- 2) “エタノールアミンの水和構造に関する理論的研究”, 寺前裕之、丸尾容子, 日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会 (郡山), 2014 年 10 月
- 3) “2-アザスピロ[4.5]デカン構造における安定構造の理論的研究“, 須田 岬、島野 洋祐、高山 淳、坂本 武史、寺前 裕之, 日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会 (郡山), 2014 年 10 月

我々は二原子分子の分子構造をどこまでも精密に決定してゆくという観点の下、comprehensive review<sup>1)</sup>として刊行されている我々の non-Born-Oppenheimer の理論に基づいて、いろいろな分子について実験、解析を行なっているところである。

二重試料観測系を用いて、Bruker IFS-125HR により AID,  $\Delta\nu=2$  遷移の高分解能振動回転スペクトルと波長標準スペクトルを同時測定した。スペクトル位置は擬 Voigt 線形 fit で決定した。 $\nu=2-0$  から 8-6 band まで、初めて観測されたものである。

これと、昨年度観測した AIH, AID,  $\Delta\nu=1$  スペクトルを合わせ non-Born-Oppenheimer 解析を行なって、良好な fit を得たものの、Bruker 分光器の performance に疑問を抱き検討したところ、次のようなことがわかった：分解能、iris、試料圧力の何れについても設定を変えると、スペクトル線位置が変動する。この検討において、コントロールレーザーが stabilize されていないことがわかった。コントロールレーザーを修理したところ、MCT 検出器が著しく劣化していることが明らかになった。スペクトル位置の変動がコントロールレーザーを修理することにより解決しているかどうか、現在検討中である。

CS については報文を作成し投稿中である。我々の振動回転スペクトルの新たな測定値と報告値を含め、 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$  の回転、振動回転スペクトル線 3974 本のデータセットの non-Born-Oppenheimer 解析を行ない、わずか 22 ケの分子定数で完全に記述できることを明らかにした。この 22 ケの分子定数から、 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{36}\text{S}$  の各同位体種について 42 ケ、合計 504 ケの Dunham  $Y_{ij}$  係数と各同位体種について 351 ケ、合計 4212 ケの band 定数が得られた。なお、 $^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{36}\text{S}$  についてはこれまでスペクトルの報告はない。これまで数多の CS の報文で、Dunham  $Y_{ij}$  係数と band 定数が報告されているが、本 Dunham  $Y_{ij}$  係数と band 定数はそれらの全てを含んでより良い精度で提示している。かくも多くの分子定数が、わずかに 22 ケの物理量（分子定数）でコントロールされていることがわかる。

DCI はなお、J. F. Ogilvie 教授が報文を作成中である。

1) Hiromichi Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* Vol. 6, 79-110 (2012).

常温では存在しないが、高温下でのみ安定に存在する分子を高温分子と言うが、我々は、超高温炉を作成し、様々な高温分子を作成している。

作成したその高温分子からの発光を、超高分解能フーリエ変換赤外分光器を用いて、分子の振動回転スペクトルを測定し、得られた赤外スペクトルを解析し、正確な振動定数・回転定数・振動回転相互作用定数を求めると共に、求めた定数より、正確な分子構造を決定している。今年度は GaH と GaD のスペクトルを測定し分子構造討論会で発表した。

また、今後は、超高温炉を用いて高温下で安定して働く高機能材料の開発を行う予定である。

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり、特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究は新しい機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。また以上の研究の応用として、最近環境問題として取り上げられてきている揮発性有機化合物（VOC）について、赤外分光などを利用した小型センサの開発を行っている。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

- (1)  $\text{CO}_2$  の非対称な同位体種である  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を含む van der Waals 錯体、 $\text{Xe}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  のパルスジェットー赤外ダイオードレーザー分光を行い、高分解能赤外スペクトルを測定した。スペクトルを解析することにより、 $\text{Xe}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の分子定数を求めた。
- (2) van der Waals 錯体 希ガス- $\text{OCS}$  の構造の量子化学計算を行った。錯体形成による  $\text{OCS}$  のバンドオリジンのシフトを計算し、報告されている測定値と比較した。また、ピロールの赤外スペクトルピークの吸収波長と強度が、錯体形成でどのように変化するかを調べた。
- (3) 大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサの開発を目的として、トルエンのセルロースアセテート吸着と小型赤外分光器による分光測定を組み合わせ、トルエンの気相濃度を測定する方法を調べた。

単一分子蛍光測定をバイオイメージングなどへ展開することを視野に入れて、半導体量子ドットの創製とその基本的な発光特性の評価を昨年度から継続して課題としている。また、昨年度整備した光学顕微鏡と CCD カメラとイメージ・インテンシファイアから構成される装置に、新たに小型の励起用 CW レーザー (532 nm) を導入して装置構成をコンパクト化した。その結果、効率よく単一分子・粒子イメージングの実験ができるようになった。今年度得られた成果の中から、発光特性の評価に関する内容を以下に説明する。

量子ドットでは励起波長を可視から紫外光にするとイオン化が起こると考えられる。イオン化が発光過程と競合する結果、紫外光励起で発光量子収率 ( $\Phi_f$ ) が小さくなる可能性がある。この可能性を検証するために CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット (ポリマー被覆、疎水性表面) の  $\Phi_f$  の励起波長依存性を昨年度に続いて調べた。昨年度は発光極大波長が異なる 3 種類の励起光が短波長になると、 $\Phi_f$  がある波長 ( $\sim 340$  nm) を境界にして  $\Phi_f \sim 0.8$  から著しく小さくなり、300 nm 以下では  $\Phi_f \sim 0$  という結果が得られた。今年度、共同研究によりフェムト秒過渡吸収分光により、過渡吸収変化の励起波長依存性 (260 nm と 495 nm) を調べたところ、基底状態で 260 nm に極大を示す大きな吸収帯; 仮に吸収帯 X(260 nm) とする; が量子ドットの光吸収を遮蔽していることを示唆する結果を得た。この吸収帯 X の起源は量子ドットを被覆しているポリマーの可能性が高いという見通しで、ポリマー被覆のない CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット (トルエン溶液) を用いて  $\Phi_f$  の励起波長依存性を調べたところ 300 nm まで  $\Phi_f$  は一定であった。この結果はポリマー被覆が  $\Phi_f$  の励起波長依存性を与えることを示唆している。しかし、トルエン自身の吸収帯が 300 nm まで延びているので、吸収帯 X(260 nm) の存在を確認するには至らなかった。来年度以降は、表面の組成を制御した自製の量子ドットを用いて、吸収帯 X(260 nm) の有無と  $\Phi_f$  の励起波長依存性を調べる。

量子ドットの発光スペクトルは半値幅が小さく ( $\sim 20$  nm) 色素のような長波長側のスソがないことが一般的な特長のひとつである。このような通常の量子ドット対して発光スペクトルの半値幅が広い ( $\sim 200$  nm) 量子ドットが知られている[2]。この量子ドットは白色発光量子ドットともよばれ、白色光源という観点からの研究もなされている[3]。昨年度は文献[2]の追試から研究を開始した。その結果、ほぼ追試に成功し、さらに文献[2]では見逃されていた発光スペクトルの幅に対する顕著な溶媒効果を新たに見出した。今年度はこの溶媒効果を説明できる仮説を検証するために、種々の溶媒を用いて発光スペクトルの変化を調べて上記の仮説を支持する結果を得た。

#### 参考文献

- [1] Alivisatos, A. P. *et al. J. Chem. Phys.* 101, 8455, 1994.
- [2] Ishikawa, M. *et al. Appl. Phys. Lett.* 89, 013115, 2006; *Anal. Chem.* 78, 321, 2006.
- [3] Rosenthal *et al. J. Am. Chem. Soc.* 134, 8006, 2013.



魚類や甲殻類などの水圏生物の系統・進化や遺伝的集団構造について、分子系統学的、分子集団遺伝学的、分子生物学的手法を用いて研究している。主に、形態学的、生態学的、生理学的、生活史などの形質を進化学的に比較するために不可欠な、信頼性の高い系統関係の推定や、生物多様性の保全や絶滅危惧種の保護・再生の基礎データとなる遺伝的集団構造の解明、DNA 鑑定などを行っている。本年度の研究の一例を以下に紹介する。

#### (1) 淡水エビの生息外域への侵入調査

昨年度、大学脇を流れる高麗川にて採取した淡水エビに外来種が混在していたことから、埼玉県内 10 地点と東京都多摩川の 3 地点の河川や水路を対象に、PCR 法により mtDNA の COI 遺伝子領域を増幅し、約 700bp の塩基配列を決定した。その結果、在来種が確認できたのは、高麗川と多摩川の上流域のみであり、残りの全ての地点では外来種のみが生息しているという実態が明らかになった。また、埼玉県での詳細な調査に加え、福島県から福井県までの 13 地点でも同じように調査を行った。その結果、9 地点で外来種の生息が確認され、東日本に広く影響を与えていることが示唆された。

#### (2) 福井県越前市の養殖ドジョウの実態調査に適したマイクロサテライト遺伝子座マーカーの選定

福井県越前市で行われているドジョウの養殖産業の現状を把握するために、養殖池のドジョウをオス、メス、稚魚を各 20 個体ずつ、同市の河川から野生集団 20 個体をサンプルとして遺伝的多様性解析を行った。目的に則した遺伝子座マーカー 2 つを選定できた。この 2 つを用いた多様性解析結果をヘテロ接合度により比較した。どちらの結果でも、野生集団に比べ、養殖池集団は遺伝的多様性が低いことが判明した。そのため、新たな種苗個体を採取し、親魚とする必要があると示唆された。

#### (3) 淡水カジカ類のミトコンドリアゲノム全塩基配列の決定

淡水カジカ類の系統分類に関する未解決の問題を解明するため、日本に生息する淡水カジカ類 8 種のうち現在 mtDNA 全塩基配列が未決定であるカジカ大卵型、カンキョウカジカ、ハナカジカの 3 種の mtDNA 全塩基配列を決定した。

#### (4) コクボフクロアミの遺伝的集団構造の解明

フクロアミ属は直達発生する潜砂性のベントスである。それ故、個体群の移動が制限され、その集団構造に過去の環境変異の影響が保存されている可能性が高い。そこで、本研究では北海道と東北地方の砂浜域に生息するコクボフクロアミの遺伝的集団構造を調査した。その結果、本種は津軽海峡を境に日本海側集団と太平洋側集団に大きく 2 つに分かれ、前者にはさらに、北海道集団と本州の集団が確認された。本種は波に対して受動的な浮遊性生物であり、地理的に非常に離れた集団であるにもかかわらず、遺伝子流動が大きい種であることがわかった。

光学顕微鏡下における集光レーザー光と物質の相互作用、例えば非線形光化学反応や光熱変換などの絡み合いを利用した新規ナノ機能体あるいはナノ秩序構造の作製に取り組んでいる。また、顕微分光やイメージングを駆使し、その形成機構の解明や構造・機能評価を行っている。昨年度は三年前に着任以来取り組んでいる発光性金量子ドットの高発光収率化および調製迅速化に一定の成果が得られたため、現在論文化にとりかかっている。また、平行して開発してきた蛍光分光イメージング顕微鏡が一応の形となったことで、発光材料の開発とその顕微分光イメージングによる評価という、両輪ともいうべき研究の大きな枠組みがようやく完成したと言える。

### (1) タンパク質包接金量子ドットの発光収率向上条件の探索

タンパク質を鋳型として金イオンを還元して調製するタンパク質包接金量子ドットは発光特性を示すため、新規バイオイメージング材料として注目されている。そのためにも、発光量子収率を現在報告されている 0.1 程度よりも更に高める必要がある。金量子ドットを包接するタンパク質の種類や pH、励起波長を変化させながら発光収率との関係を調べた結果、260-280 nm の紫外光励起時に収率が 0.2 程度まで向上すると分かった。これは金量子ドットを包むタンパク質のアミノ酸（主にトリプトファン残基）からのエネルギー移動によるものと明らかにした。

### (2) 紫外光照射によるタンパク質包接金量子ドット調製の迅速化の試み

上にも記したようにタンパク質を鋳型とした金量子ドットは新規発光材料として注目されているが、調製に 10 時間~数日を要するという問題があった。我々は紫外光を照射することで、タンパク質の構造を保ちつつ金イオン還元を促進し反応迅速化が可能ではと考え研究を進めた。金イオンを還元する 280-360 nm の紫外光照射により金量子ドット調製に要する時間は 3 時間ほどへと短縮ができた。またタンパク質外部での金の還元は極めて少なく、タンパク質内部でのみ選択的に金を還元する有効な手法であると考えられる。

### (3) 広域照明蛍光分光イメージング顕微鏡の開発と単一ナノ粒子への応用

分子・ナノ粒子は環境やサイズ、形状に依存し 1 つずつ異なる分光特性を示す。これら諸要素と光学特性の関係を明らかにするには、単一分子・ナノ粒子ごとにイメージングし、分光測定を行う必要がある。そこで我々はレーザーを光源とすることで光吸収の小さな分子・ナノ粒子であっても十分に励起することができ、また広い空間に分散する分子・ナノ粒子を同時に視認し分光測定することが可能な広域照明蛍光分光イメージング顕微鏡を開発した。そのデモンストレーションとしてペリレンナノ結晶の単一分光イメージングを行い、サイズ効果を調べた。

軽量・低コストで色彩に富む色素増感太陽電池(DSSC)は典型的な有機系太陽電池であり、住宅建材やモバイル機器への応用が期待されている。我々は、柔軟なプラスチック基板上に高効率・長寿命の大面积DSSCを構築する目標を掲げ、面積  $\sim 0.25\text{cm}^2$  でエネルギー変換効率  $\eta \sim 10\%$  のセルの安定供給、分子レベルでの発電機構の解明、およびレーザーと顕微鏡による評価技術の確立に取り組んでいる。第二に、有機系太陽電池の  $n$  型半導体化合物として広く用いられているフラーレン誘導体の光安定性や光化学反応機構を調べる為に、フラーレン分子線の運動量画像を直接測定し、炭素クラスターやオリゴマーの3次元速度分布と内部温度を広範囲のクラスターサイズに渡って同時に測定できる装置を開発している。

1. アナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )のナノ粒子を分散させたペーストを自作し、これを導電性ガラス(FTO)基板に多数回塗布し焼成することで、陽極用の酸化物半導体の多孔質薄膜とした。原料粉末のP90とP25の混合比、分散媒となる酸の種類、攪拌/脱泡時間などを変えることで、26種類のペーストを作製し、 $\eta$  値が最大になるように各種実験条件を最適化した。
2. 気相における  $\text{C}_{60}$  や  $\text{C}_{70}$  の光分解に関して、光電子光イオン同時計測法と光解離生成物散乱速度分布画像観測法を組み合わせた測定から、光分解の際に放出された並進運動エネルギー(KER)の大きさを求めた。統計理論と反応速度論に基づく計算の結果と比較したところ、 $\text{C}_{70}$  から生成する  $\text{C}_{60}^{2+}$  イオンの KER 以外は、実験値と理論値とでほぼ一致した。<sup>1)</sup>
3. アセチルアセトナート白金のポリオール還元で粒径約 5nm の白金ナノ粒子触媒を合成し、これをDSSCの陰極に担持した。白金ナノ粒子上で酸化還元反応  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$  が効率よく進行する。今年度は、エネルギー分散型 X 線による基板表面の元素マッピングから、ナノ粒子の凝集度と有機物の残留度の合成温度や焼成温度に対する依存性を検討した。<sup>2)</sup>
4. 低温焼成可能な酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  や  $\text{ZnO-TiO}_2$  のコアシェル構造体は  $\text{TiO}_2$  の有力な代替品である。直径が約百 nm の  $\text{ZnO}$  ナノロッド表面での色素吸着量は、 $\text{TiO}_2$  の吸着量に匹敵する。今年度は、走査電子顕微鏡画像と分子占有面積から色素吸着量を推定し、分光測定から決まる色素の密度と比較した。<sup>3)</sup>
5. シアノアクリル酸基を  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子への配位子とする D- $\pi$ -A 型有機色素を合成し、組立てた DSSC の性能を評価した。この色素分子は電子供与基のトリフェニルアミンまたはその誘導体と電子受容基のシアノアクリル酸から構成されている。I-V 測定から、可視光吸収で分子内電荷分離が顕著に誘起され、励起電子が  $\text{TiO}_2$  へ効率よく注入されることが分かった。<sup>4)</sup>
6. 増感色素から  $\text{TiO}_2$  ナノ結晶への電子注入速度を色素の発光寿命から推定し、さらに色素分子の吸着状態や凝集度を調べる目的で、ピコ秒レーザーとストリークカメラを用いた過渡発光観測装置を製作した。ローダミン-6G の蛍光寿命測定により装置を性能評価した。

1) H.Katayanagi, K.Mitsuke, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* June 2015, in press.

2) 浅野奈美, 古郡玲, 見附孝一郎, 第8回分子科学討論会(東広島)2014年9月。

3) T.Naito, Y.Miuchi, R.Honda, et al., 30th Symp. Chem. Kinetics Dynamics (Himeji), June 2014.

4) 見附孝一郎, 田中伸英 他, 第8回分子科学討論会(東広島)2014年9月。



我々は、分子構造と物性の相関を明らかにし機能性分子の設計指針を得ることで、優れた機能を持つ新たな機能性分子の創製を目的とし研究を行っている。

特に、分子集合体や光機能性材料を研究対象として下記の4つについて研究を行っている。

本年の研究テーマは

1. 配位子にトリアジン骨格を導入したイリジウム錯体を合成し、発光スペクトルの発光波長、発光収率及び、スペクトル形状に対する影響について、量子化学計算 (Gaussian 09) を用いて考察した。振動構造の小さい錯体の励起形態は、これまで報告されている多くの発光材料とは異なると考えられ、特に HOMO-LUMO のオーバーラップがスペクトル形状に大きく影響すると推察された。
2. 折れ曲がり構造を持つ液晶分子の中心骨格にトロポンを導入した 2,7-ジアリールトロポノイドを合成しその熱挙動について検討した。炭素数 12 以上の長鎖アルコキシ基を有するフェニルベンゾエート誘導体は液晶相を発現した。
3. 色素増感太陽電池のための新規 D- $\pi$ -A 色素の合成に関する研究の中で、本年は、分子の平面性と光電変換効率の相関に関する研究を行った。ドナーと  $\pi$  を平面化した分子では、光電変換効率が大きく向上した。
4. 貴金属を含まない金属錯体増感色素材料として、三配位構造を有する銅 [I] 錯体増感色素を設計した。3 配位構造の銅錯体を得る為の配位子として L1 を設計し合成した。L1 と臭化銅から得られた錯体 L1Br は、単結晶 X 線構造解析の結果から期待通り三配位構造をとっていることが確認された。

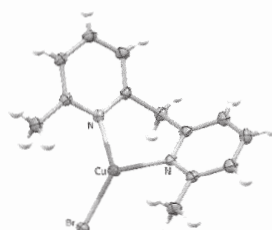
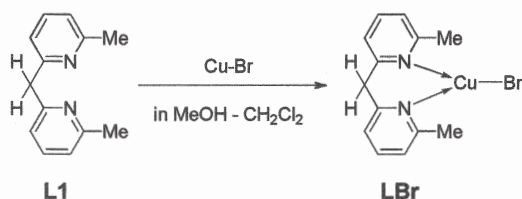


Fig.1 View of the molecular structure of L1Br.

磁性、伝導性、誘電性などの電子物性、電池材料や液晶材料等の機能性材料開発を目標として、安定有機ラジカル・ $\pi$ 電子共役配位子及びその遷移金属錯体の合成と、それらの機能・物性解析を行っている。物性発現には分子配列が重要であるため、特に各種の分子間相互作用を活用した超分子的手法による分子配列制御に力を入れている。本年度は以下の研究を行った。

[1] 安定有機ラジカルを構成要素とする分子性磁性体の合成・構造と磁性

本年度はアミド基を有する 2 種の置換フェニルニトロキシドラジカル及びその遷移金属錯体を合成し、その結晶構造と磁気構造を明らかにした。結果、水素結合受容体・供与体部位をともに持つアミド基が結晶構造制御及びスピン伝達に非常に有用であることが示された。

[2] アリールアンモニウム塩を用いた有機無機複合ペロブスカイトの合成と性質

層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{Ar-NH}_3)_2\text{CuX}_4$  {Ar = Ph, *m*-,*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X=Cl, Br} を合成し、その構造と物性について検討した。X=Cl の化合物はいずれも CuCl<sub>4</sub> で形成された二次元シートの層間に Ar-NH<sup>3+</sup> が挟まれた構造であり、転移温度 8 K の強磁性体であることが示された。また新たな有機配位子として Ar=biphenyl を合成し、これを用いた錯体の単結晶化に成功した。

[3] 溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン超分子の合成

*meso*-位にフェニル基またはピリジル基を導入したポルフィリンを合成し、各種の遷移金属塩及びジアザピシクロオクタン存在下エタノールを溶媒として溶媒熱合成を行った。結果 3 種のビスピリジル金属ポルフィリン同士が一次元ジグザグ鎖状構造に配位した超分子構造体を得られ、そのうち 1 種については転移温度 41 K の弱強磁性体であることが示された。

[4] 新規イミダゾール二量体及びイミダゾリルラジカルの合成と性質

フェナントレン骨格をもつアリールイミダゾールを合成し、その酸化的二量化反応を検討した。新規化合物として 2-ナフチル基及び 2-チエニル基を導入した二量体の合成を試み、前者が安定な 1, 2'-ダイマーを、後者が安定なラジカル体を与えることを見いだした。

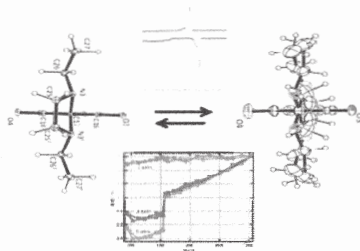
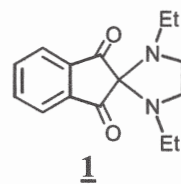
[5] 環状ビス四級アンモニウム塩の合成

アルキル鎖長の異なる脂環式ビス第四級アンモニウム塩の合成方法を確立するとともに、鎖長と溶解度、結晶性、結晶構造の相関について検討した。

固体状態において特異な機能や物性を示す結晶の創出を目指して、安定な $\pi$ ラジカルや、プロトン移動・固相転移・固相反応などの可能性をもつ化合物の設計・合成と探索を行っている。本年度は、結晶相転移を伴う多形結晶と、安定なマイクロポーラス構造を持つ結晶を中心に研究を展開した。

[1] スピロ接合イミダゾリジン化合物 **1** の特異な相転移

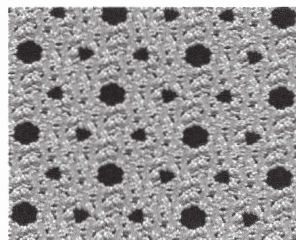
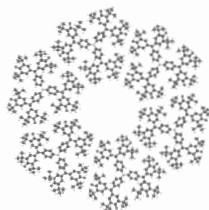
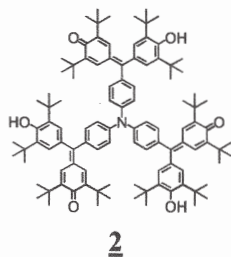
disorder と呼ぶべきか？あるいは polymorph と呼ぶべきか？ 両者の境界線上にあるとも言える特異な結晶相転移を化合物 **1** で見出した。DSC と格子パラメーターの温度変化から、**1** は 155 K で一次相転移を起こすことがわかった。**1** の imidazolidine 環は高温相で quasi-half-chair 形をとりダイナミックに disorder しているが、低温相では half-chair 形 (quasi-half-chair 形でなく！) に落ち着く。分子配向の order-disorder 転移と違って、転移に伴って空間群が変わることはなかった。環の conformation が僅かに変化することによっても、相転移が起こり二つの結晶相を分けるという例を提示したことになる。さらに、低温相と高温相における分子コンタクトを Hirshfeld surface により比較検討し、結晶構造の変化と関連付けた。



*Cryst. Growth & Des.*, **14**, 6302-6310 (2014)

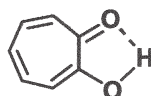
[2] ガルビノール置換トリフェニルアミン誘導体 **2** におけるマイクロポーラス結晶構造

star burst 形の分子構造をもつ化合物 **2** の単結晶化に成功し、その興味深い結晶構造を明らかにした。**2** は 6 分子が ab 面内で環状に集合し、hexagonal な構造単位をつくって、c 軸沿いに積層する。このため内径約 12 Å の円筒形の空孔が形成され、ベンゼンやヘキサンなどの有機分子が取り込まれる。すなわち、マイクロポーラスな構造を形成することが分かった。酸素原子間の距離と IR より、**2** の結晶には分子間水素結合が存在しないことが明らかであるが、それにも拘わらず、ゲスト分子を完全に脱離させたあとも 250 °C まで多孔構造は安定であった。非常に特異な有機ゼオライトであることを示した。

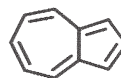


非ベンゼン系芳香族化合物に属する七員環骨格を有するトロポン、トロポロン等のトロポノイドおよび七員環と五員環が縮環したアズレンやグアイアズレン等のアズレノイドの化学に関する研究を行っている。

特にナフタレンの構造異性体でもあるアズレンは、 $C_{10}H_8$  のような簡単な炭化水素にもかかわらず、鮮やかな青色を持つ興味深い化合物である。



Tropone

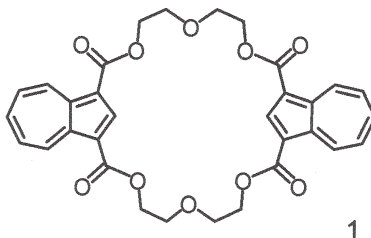


Azulene

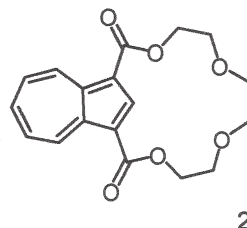
本年度の研究テーマは、

(1) アズレン環を含むクラウンエーテルの合成：

一般にクラウンエーテルは、様々な金属と安定な錯体を形成することから多種多様の化合物が合成され、各分野へ応用され



1



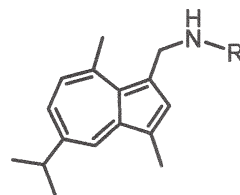
2

ている。一方、アズレン環を含むクラウンエーテルの報告例は殆どない。本年度、アズレノクラウンおよび周辺共役系のテトラアザアズレノクラウンに興味を持ち、この合成を計画、反応条件、分離条件等を検討し、低収率ではあるがアズレノクラウン 1 および 2 を合成した。

(2) トロポン及びアズレン類の薬理活性の研究：

天然に存在するヒノキチオールやグアイアズレンなどをはじめとするトロポン及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。当研究室では、10 年程前から明海大学の坂上 宏 教授との共同研究により、比較のためにトロポンおよびアズレン類の薬理活性の研究をおこなっている。

本年度も昨年に引き続き、今まで殆ど調べられていない窒素を含む 10 種のアルキルアミノアズレン誘導体を合成し、腫瘍選択的細胞傷害活性及び紫外線照射による細胞保護効果について調べた。その結果、全般にアミノ基を有することにより、毒性が高くなった。また、アミノ基側鎖のメチレン基の長さが長くなるほど増加し、末端に水酸基があるものは、末端がメチル基であるものより細胞傷害活性が減少した。



第10回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2015年2月25日

会場 1-118 教室

花井章博

「アミド基を有する新規ニトロキシドラジカルの合成・構造と磁氣的性質」

指導教員 小林啓二

伏見直樹

「GaH および GaD の高分解能赤外発光分光スペクトル」

指導教員 堀合公威

2014年度 城西大学大学院理学研究科  
物質科学専攻 修士課程中間発表会  
会期 2014年12月26日(金)  
会場 1-118 教室

1. TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究  
[情報科学研究室] 新井 健文
2. 二重試料高分解能赤外発光分光による AID,  $\Delta v=2$  スペクトルの観測と  
non-Born-Oppenheimer 解析  
[分子分光学研究室] 石塚 雅直
3. 新規なビホスフィン配位子を有した銅(I)錯体の合成とその光特性  
[物理有機化学研究室] 菊池 あゆみ
4. InD の高分解能赤外発光スペクトル  
[反応動力学研究室] 山口 栞
5. タンパク質包接金量子ドットのタンパク質構造と発光量子収率の関係  
[物質機能科学研究室] 菊池 壽洋
6. 有機無機層状化合物の合成と物性  
[合成有機化学研究室] 佐々木 祥利
7. ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体における  
安定構造の理論的研究  
[情報科学研究室] 須田 岬



8. 紫外線照射によるタンパク質包接金量子ドット調製の迅速化の試み

[物質機能科学研究室]

竹中 義貴

9. 化学水浴成長法による ZnO および ZnO-TiO<sub>2</sub> ナノロッドの合成と顕微観察

[物理有機化学研究室]

内藤 智崇

10. 溶媒熱合成法による金属ポルフィリン超分子の合成と磁性

[合成有機化学研究室]

馬場 翔太

11. セルロースアセテートフィルタを用いた気相トルエン濃度の赤外分光測定

[分子集合体科学研究室]

三戸 英貴

12. イリジウム錯体の発光スペクトル形状制御に関する研究

[物理有機化学研究室]

室賀 雅貴

13. 3 配位構造を有する銅(I)錯体の合成とその光特性

[物理有機化学研究室]

毛利 秀史

14. InH の  $\Delta v=2$  バンドの観察

[反応動力学研究室]

菊地 紳太郎

平成26年度 サイエンスビジネスセミナー  
坂戸キャンパス(1-125 室) 13時30分より

9月27日	藤田郁光	富士通 BSC 金融・官公庁・行政システム本部第二システム部 「我が国 I T 産業の国際環境と国際戦略」
10月 4日	駿河正次	東京インスツルメンツ/ユニソク (株) 代表取締役 「基礎と応用、理系と文系融合させてプロ仕事人になる方法」
10月18日	大矢俊樹	藤井産業株式会社 社長室事業開発部 「太陽光発電について」
10月25日	市川 勝	工学院大学工学部 「水素・燃料電池を活用する低炭素社会の実現」
11月 8日	薄井玲子	社団法人企業研究会 第一研究事業グループ 「産業界での“実のある”異業種交流とは—C AMMフォーラムを例に」
11月15日	鎌谷 淳	キヤノン デバイス開発本部主任研究員 「社会（会社）で生きる研究とは」
11月22日	萩原 隆	ソーラーフロンティア株式会社 技術戦略企画部主査 「知的財産の基礎」
11月29日	稲澤伸太郎	SI サイエンス代表取締役社長 「安定同位体の濃縮と現代におけるその利用」
12月 6日	西 克也	ベストシステムズ代表取締役 「科学技術計算とビジネス」
12月13日	長澤 浩	(株) 環境レジリエンス代表取締役社長 「企業における新規開発と研究・開発者の使命—シーズ型開発とニーズ型開発」
12月20日	京極浩史	NPO 日本バイオベンチャー推進協会理事 「サイエンスとビジネスの関係—バイオテクノロジーをめぐって」
1月10日	上原博通	理学研究科長 「2015 年の求人環境」



## 海外研究渡航報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：5th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry,  
30 June - 1 July 2014 at Strasbourg University (France)

上記の日仏ワークショップが、2014年6月30日(月)～7月1日(水)の3日間にわたり Strasbourg University (ストラスブール大学) にて開催された。今回は通算して5回目にあたるが、報告者は初めて参加した。この国際ワークショップのオーガナイザーはストラスブール大学の Alexandre Varnek 教授、フランス国立科学研究センターの Didier Rognan 博士、東京大学の船津公人教授が務められた。ストラスブールはドイツ国境と近いフランスアルザス地方の中核都市で町並みは世界遺産にもなっている。パリからはTGVで3時間ほどの距離にある。

本ワークショップは日本およびフランスの量子化学計算分野の交流を目的として行われており、2年毎に日本・フランスの交互開催となっている。対象としては量子化学のみならず、計算化学一般の基礎理論から応用までを対象としている。今回の会議では、口頭発表が20分講演で15件でそのうち7件が日本側、ポスター発表は2時間で21件でそのうち7件が日本側であった。

30日はレジストレーションに続き、開会セレモニーが行われた。Varnek 教授の挨拶が行われ、その後、徳島大の中馬教授の High Precision Prediction of Protein-Ligand Binding Free-Energy Change : Linear Expression by Representative Energy Terms と題した発表を皮切りに8件の口頭発表が17時10分まで行われ、その後、17時30分より19時30分までポスター発表が行われた。報告者は "Theoretical study on the structures of ethanolamine and its water complexes using the Hamiltonian algorithm" という題名でポスター発表を行った。ポスター終了後、市内のレストラン "Renard Prêchant" で welcome パーティがおおよそ23時過ぎまで行われ、1日目は終了した。

1日は、東大の船津教授による Development of a Structure Generator to Explore Target Areas on Chemical Space と題した発表から始まり、12時10分まで口頭発表が行われた。午後からは Cultural Program として市内にある "Cave des Hospices" を訪れてアルザスワインに関する Lecture を受けた。19時よりコンファレンスディナーが restaurant "Ami Schutz" で行われた。これも終了したのが23時を過ぎた頃であった。以上で全てのプログラムが終了した。

次回の6th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistryは2016年に京都で開催される予定である。

## 研究論文

A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O-H topological types

Dai Akasea, Hiroyuki Teramae, Misako Aida

*Chem. Phys. Lett.*, **618**, 51-56 (2015)

$\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ の結合様式と構造

Amih SAGAN, 田島澄恵, 中山尚史, 長嶋雲兵, 寺前裕之, 長岡伸一

*J. Comp. Chem. Japan*, **13**, 250-256 (2014)

Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the first overtone of NH stretching vibrations of pyrrole—acetylene and pyrrole—ethylene complexes studied by density-functional-theory calculation

Yoshisuke Futami, Yasushi Ozaki, Yoshiaki Hamada, Yukihiro Ozaki

*Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014)

Fundamental studies on enhancement and blinking mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS) and basic applications of SERS biological sensing

Yuko S. Yamamoto, Mitsuru Ishikawa, Yukihiro Ozaki, Tamitake Itoh

*Front. Phys.*, **9**, 31 (2014).

福井県越前市西部地域に生息するドジョウの遺伝的特性

日和佳政, 新井文八, 藤長裕平, 鈴木克欣, 田原大輔, 石黒直哉

DNA多型, **22**, 84-88 (2014)

福井県に生息するドジョウの遺伝的特性

石黒直哉, 持田宇晃, 日和佳政, 田原大輔

DNA多型, **22**, 89-93 (2014)

Polymorphs Related by an Enantiotropic Phase Transition but Having Only Order-Disorder-Level Conformational Differences in a Spiro-Conjugated Imidazolidine Ring Compound

Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Motoko Akita, Hiroyuki Teramae, Keiji Kobayashi

*Crystal Growth & Design*, **14**, 6302-6310 (2014)

Quantitative Structure–Activity Relationship Analysis of Cytotoxicity and Anti-UV Activity of 2-Aminotropones

S. Sekine, C. Shimodaira, Y. Uesawa, H. Kagaya, Y. Kanda, M. Ishihara, O. Amano, H. Sakagami, H. Wakabayashi  
*Anticancer Res.*, **34**, 1743-1750 (2014).

著書

光化学の事典、光化学協会 光化学の事典編集委員会編、2014 年  
石川 満 “単一分子蛍光測定・単一分子蛍光分光” pp388–389.

学会発表

$\text{N}_2^-$ および  $\text{O}_2^-$ の基底状態の diffuse 関数依存性

杉山達人、長岡伸一、長嶋雲兵、寺前裕之

日本コンピュータ化学会 2014 年春季年会（東京）2014 年 5 月

TD-DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究

新井健文、寺前裕之、長嶋雲兵、長岡伸一

日本コンピュータ化学会 2014 年春季年会（東京）2014 年 5 月

プロトン化水クラスター 8 量体における安定構造の理論的研究

須田岬、赤瀬大、相田美砂子、寺前裕之

日本コンピュータ化学会 2014 年春季年会（東京）2014 年 5 月

プロトン化水クラスター  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ,  $n=8$  の水素結合ネットワーク  
トポロジーと OH 伸縮 振動の分類

赤瀬大、相田美砂子、寺前裕之

第 17 回理論化学討論会（名古屋）2014 年 5 月

$\text{N}_2^-$ および $\text{O}_2^-$ の基底状態の diffuse 関数依存性

杉山達人、長岡伸一、長嶋雲兵、寺前裕之

第 17 回理論化学討論会（名古屋）2014 年 5 月

分子軌道計算における  $\text{N}_2^-$ および $\text{O}_2^-$ の基底状態の diffuse 関数依存性

寺前 裕之、長岡 伸一、長嶋 雲兵

分子科学討論会 2014（東広島）2014 年 9 月

エタノールアミンの水和構造に関する理論的研究

寺前裕之、丸尾容子

日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会（郡山）2014 年 10 月

2-アザスピロ[4.5]デカン構造における安定構造の理論的研究

須田 岬、島野 洋祐、高山 淳、坂本 武史、寺前 裕之

日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会（郡山）2014 年 10 月

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究(2)

新井 健文、寺前 裕之、長岡 伸一、長嶋 雲兵

日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会（郡山）2014 年 10 月

$\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3^-$ の結合様式と構造

Amih Sagan、田島澄恵、中山尚史、長嶋雲兵、寺前裕之、長岡伸一

日本コンピュータ化学会 2014 年秋季年会（郡山）2014 年 10 月

高次元アルゴリズムによる水和構造の最適化

寺前裕之

第 2 回 CUTE シンポジウム（津）2014 年 10 月

エタノールアミンとそのダイマーの水和構造に関する理論的研究

寺前裕之、丸尾容子

第 37 回情報化学討論会（豊橋）2014 年 11 月

$\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3^-$ の結合様式と構造

Amih Sagan、田島澄恵、中山尚史、長嶋雲兵、寺前裕之、長岡伸一

第 37 回情報化学討論会（豊橋）2014 年 11 月

Theoretical study on the structures of ethanolamine and its water complexes using the Hamiltonian algorithm

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

5th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry (Strasbourg),  
June 2014

二重試料高分解能赤外発光分光による AID,  $\Delta v=2$  スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

石塚雅直、堀合公威、上原博通

第8回分子科学討論会（東広島）2014年9月

情報リテラシー教育を基礎とした化学を理解するためのビジュアルプログラミング教育

堀合公威、栗原照子、石井宏、赤嶺多恵子

教育改革 ICT 戦略大会（市ヶ谷）2014年9月

InH 及び InD の高分解能赤外発光分光スペクトル

山口菜、菊地紳太郎、伏見直樹、石塚雅直、堀合公威、上原博通

第8回分子科学討論会（東広島），2014年9月

GaH 及び GaD の高分解能赤外発光分光スペクトル

伏見直樹、石塚雅直、堀合公威、上原博通

第8回分子科学討論会（東広島）2014年9月

セルロースアセテートフィルタを用いた気相トルエン濃度の 赤外分光測定

三戸英貴、紺野東一、尾崎裕、内山政弘、長澤浩

第55回大気環境学会（松山）2014年9月

タンパク質包接発光性金量子ドットの迅速な調製および結晶作成の検討

宇和田貴之、竹中義貴、菊池壽洋、石川満

2014年光化学討論会（札幌）2014年10月

コロイド量子ドットの調製と蛍光特性評価

石川満

技術情報協会セミナー「コロイド量子ドットの調製・特性と応用技術」、新技術協会 2014年12月

高麗川における外来淡水エビの侵入

石黒直哉, 木村祐哉, 日和佳政

応用生態工学会第 18 回大会 (東京) 2014 年 9 月

天王川及び吉野瀬川水系を中心とした福井県越前市に生息するドジョウ

(*Misgurnus anguillicaudatus*) の遺伝的特性

日和佳政, 西瑞穂, 藤長裕平, 石黒直哉

応用生態工学会第 18 回大会 (東京) 2014 年 9 月

核 DNA マーカーによるドジョウとカラドジョウの判別

石黒直哉, 小谷舞, 日和佳政, 田原大輔

日本 DNA 多型学会第 23 回学術集会 (名古屋) 2014 年 11 月

DNA を用いた越前市における外来淡水エビの侵入調査

日和佳政, 木村祐哉, 石黒直哉

日本 DNA 多型学会第 23 回学術集会 (名古屋) 2014 年 11 月

タンパク質包接発光性金量子ドットの迅速な調製および結晶作製の検討

宇和田貴之, 竹中義貴, 菊池壽洋, 石川満

2014 年光化学討論会 (ssapporo 北海道大学(北海道), 2014 年 10 月

室温合成 CdSe 量子ドットの異常な白色蛍光特性の評価

石川満, 松崎慧, 鈴木宏章, 宇和田貴之

2014 年光化学討論会 (札幌) 2014 年 10 月

C<sub>60</sub> の解離性光イオン化機構の質量分解速度画像法による解明

片柳英樹, 見附孝一郎

日本化学会第 94 春季年会 (名古屋) 2014 年 3 月

Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from fullerenes

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke

30<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji), 2014 年 6 月

Electrochemical properties of DSSCs made of ZnO–TiO<sub>2</sub> core-shell nanorods

Tomotaka Naito, Yu Miuchi, Ryo Honda, Koichiro Mitsuke

30<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji), 2014 年 6 月



DSSCs characterized by the sensitizer dye having an anchoring unit of seven-membered tropolone ring

Miho Wakayama, Shoya Sekiguchi, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Masashi Hashimoto

30<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji), 2014 年 6 月

ドナー- $\pi$ -アクセプター型分子による色素増感太陽電池の製作と評価

田中伸英、若山美穂、関口翔也、井筒大樹、見附孝一郎、橋本雅司

第 8 回分子科学討論会（東広島）2014 年 9 月

色素増感太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

浅野奈美、古郡玲、見附孝一郎

第 8 回分子科学討論会（東広島）2014 年 9 月

トロポロンやシアノアクリル酸を電子受容基とするプッシュプル型増感色素を用いた太陽電池

見附孝一郎、田中伸英、関口翔也、井筒大樹、若山美穂、橋本雅司

第 8 回分子科学討論会（東広島）2014 年 9 月

実用的な色素増感太陽電池の開発を目指して

見附孝一郎

神奈川大学理学部化学科 講演会、2014 年 12 月

トリアジン置換基を有するリン光発光性錯体の合成と物性

室賀雅貴、橋本雅司

2014 年光化学討論会（札幌）2014 年 10 月

四面体型貨幣金属錯体の合成と有機 EL 素子

大澤正久、河田功、石井隆司、井川悟史、橋本雅司

日本化学会第 94 春季年会（名古屋）2014 年 3 月

2,3'-ビピリジン配位子に有するイリジウム錯体の合成と物性

青柳克彦、橋本雅司

日本化学会第 94 春季年会（名古屋）2014 年 3 月

トリアジン置換基を有するイリジウム錯体の合成と物性ゲル化条件の検討  
室賀雅貴、橋本雅司

日本化学会第 94 春季年会（名古屋）2014 年 3 月

色素増感太陽光電池の高効率化に向けた新規アンカーユニット開発  
関口翔也、若山美穂、見附孝一郎、橋本雅司

日本化学会第 94 春季年会（名古屋）2014 年 3 月

インドロカルバゾール骨格を有する新規 D -  $\pi$  - A 型増感色素の合成と物性  
井筒大樹、若山美穂、見附孝一郎、橋本雅司

日本化学会第 94 春季年会（名古屋）2014 年 3 月

アミド基を有する新規ニトロキシドラジカルの合成・構造と磁氣的性質  
花井章博、秋田素子

第 8 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム（佐賀）2014 年 12 月

Phase transition triggered by conformational ordering in a spiro-conjoined  
imidazolidine ring compound

Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 and

11<sup>th</sup> International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (Nara), June 2014

Mitsuaki Suzuki, Motoko Akita, Hiroyuki Teramae, Yutaka Maeda, and Keiji Kobayashi



**A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O-H topological types**

Dai Akasea, Hiroyuki Teramae, Misako Aida

*Chem. Phys. Lett.*, **618**, 51-56 (2015)

The rooted digraph is used to topologically distinguish the isomers of protonated water (PW) cluster. We generated many PW octamer geometries and obtained 134 topologically distinct geometries of the PW octamers at the theoretical level of MP2/aug-cc-pVDZ. The temperature-dependent population ratios of those isomers were calculated. Dominant structures of PW octamers vary according to the temperature. The O-H bonds of PW cluster were classified into 10 topological types according to the local hydrogenbonding network. The vibrational frequency of the same topological type of the O-H bond, which is transferable in different isomers, can be used as a vibrational spectral signature.

**Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the first overtone of NH stretching vibrations of pyrrole—acetylene and pyrrole—ethylene complexes studied by density-functional-theory calculation**

Yoshisuke Futami, Yasushi Ozaki, Yoshiaki Hamada, Yukihiro Ozaki

*Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014)

The structures of pyrrole---acetylene and pyrrole---ethylene complexes which form an NH--- $\pi$  hydrogen bonding were calculated by density-functional-theory calculation. The wavenumbers and absorption intensities of the fundamental and the first overtone of NH stretching of the complexes were investigated to compare effects of the hydrogen bonding on the fundamental and the first overtone of the NH stretching mode. One-dimensional Schrödinger equation in consideration of molecular vibrational anharmonicity was used for the estimation of the wavenumbers and absorption intensities of N-H stretching modes of the complexes; it was found that the NH--- $\pi$  hydrogen-bond formation induced lower wavenumber shift for both the fundamentals and first-overtone of N-H stretching mode and it increases absorption intensities of the fundamentals and decreases those of first overtones of N-H stretching mode.

**Fundamental studies on enhancement and blinking mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS) and basic applications of SERS biological sensing**

Yuko S. Yamamoto, Mitsuru Ishikawa, Yukihiro Ozaki, Tamitake Itoh

*Front. Phys.*, **9**, 31 (2014)

We review recent our results in the fundamental study of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with emphasis on experiments that attempted to identify the enhancement and blinking mechanism using single Ag nanoparticle dimers attached to dye molecules. These results are quantitatively discussed in the framework of electromagnetic mechanism. We also review recent our results in basic SERS applications for biological sensing regarding detections of cell surface molecules and distinction of disease marker molecules under single cell and single molecule level.

**Polymorphs Related by an Enantiotropic Phase Transition but Having Only Order–Disorder-Level Conformational Differences in a Spiro-Conjugated Imidazolidine Ring Compound**

Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Motoko Akita, Hiroyuki Teramae, and Keiji Kobayashi

*Crystal Growth & Design*, **14**, 6302–6310 (2014)

Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction analyses of 1,3-diethyl-spiro[imidazolidine-2,2'-[2*H*]indene]-1',3'-dione (**1**) were performed at low temperatures. The temperature dependence of the cell parameters exhibited a discontinuous change between 158 and 153 K, indicating the existence of a phase transition and hence the occurrence of two polymorphs **I** and **II**, which was also confirmed by DSC analysis: reversible exothermic and endothermic peaks with  $\Delta H = 2.1$  kJ/mol were observed in the cooling and heating processes, respectively. The molecular packing in **I** and **II** at 200 K and 90 K, respectively, remained essentially unchanged keeping the space group *Pnma*. **I** and **II** are conformationally isomorphic crystals, including two crystallographically independent molecules, **A** and **B**, with different conformations in a 1:2 ratio. Upon the phase transition from **I** to **II** with decreasing temperature, the dynamic disorder of the imidazolidine ring of **A** in **I**, which interconverts between quasi-half-chair conformations, is frozen to settle in an envelope conformation, while **B** is retained in a half-chair conformation in both **I** and **II**. The close intermolecular contacts in **I** and **II** were compared on the basis of Hirshfeld surface analysis. DFT calculations at the B3LYP/6-311G(d,p) level show that the half-chair structure is more stable than the envelope conformer by 2.6 kJ/mol in the gas phase. The quasi-half-chair conformation was not obtained as an energy-minimum geometry on the potential energy surface. Temperature-dependent IR spectroscopy along with theoretical calculation using the QST method gave assignments of the carbonyl stretching bands for each conformation. Compound **1** provides a unique example of the isostructural polymorphs in which the structural differences are small, being only at the order-disorder level in the ring conformation; nevertheless, the existence of the enantiotropic phase transition clearly indicates that they are polymorphs.

---

**Annual Report**

城西大学大学院物質科学専攻

第 11 卷    2015 年 3 月    発行

編集・発行    城西大学大学院理学研究科物質科学専攻

〒350-0295    埼玉県坂戸市けやき台 1 - 1

電話    049-271-7728

印刷・製本    (株) 外為印刷

〒111-0032    東京都台東区浅草 2 - 2 9 - 6

電話    03-3844-3855

---

